

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 227 135 A2

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
31.07.2002 Bulletin 2002/31

(51) Int Cl.7: C09D 5/44

(21) Numéro de dépôt: 02398001.4

(22) Date de dépôt: 10.01.2002

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 11.01.2001 PT 10254901  
11.01.2001 PT 10255001

(71) Demandeur: Ferrao de Paiva Martins, José Inácio  
4200-477 Porto (PT)

(72) Inventeurs:  
• Ferrao de Paiva Martins, José Inácio  
4200-477 Porto (PT)  
• Bazaarui, Mohammed  
Oujda 60000 (MA)  
• Bazaarui, El Arbi  
Oujda 60000 (MA)  
• de Fatima Ferrao de Paiva Martins, Laura  
4425-656 Pedroucos (PT)

### (54) Procédé et bain électrolytique pour l' obtention par électropolymérisation d' un revêtement homogène et adhérent du polypyrrole sur des surfaces de métaux oxydables

(57) Cette invention a comme objet la mise au point d'un procédé qui permet l'obtention de revêtements homogènes et adhérents de polypyrrole (PPy) sur des surfaces de métaux oxydables, en utilisant une solution aqueuse ou hydroalcoolique contenant du pyrrole et/ou

des pyrroles substitués, avec ou sans agitation, caractérisé par la présence des ions tartrate ou malate, respectivement de formules chimiques  $C_4O_6H_4^{2-}$  et  $C_4O_5H_4^{2-}$ .

BEST AVAILABLE COPY

EP 1 227 135 A2

externe du polymère d'où la nécessité d'une agitation au cours de la manipulation pour obtenir une bonne qualité du revêtement.

[0012] Dans la présente invention, nous exposerons un nouveau procédé d'élaboration de couches épaisses, homogènes et très adhérentes de polypyrrole en milieu aqueux ou hydroalcoolique sur des métaux oxydables sans passer par l'étape préliminaire de passivation chimique ou électrochimique de la surface de l'électrode. Ce procédé est réalisé à travers d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique contenant des ions tartrate ou malate (à 1<sup>er</sup> exception du zinc pour l'ion malate).

[0013] L'électropolymérisation est effectuée à un pH compris entre 3 et 10, de préférence entre 6.5 et 7.5. La densité de courant à appliquer doit être suffisante pour que le potentiel enregistré soit supérieure ou égal à la valeur du potentiel d'oxydation du pyrrole. Cette valeur dépend de la nature de l'électrode de travail. Le bain est maintenu à la température ambiante, mais les températures entre 10 et 60°C peuvent aussi être utilisées.

[0014] Les revêtements de polypyrrole obtenus sur les électrodes de métaux oxydables par le présent procédé sont tous homogènes et d'une adhérence de 100% selon le test AFNOR NFT 30038. Le test consiste à coller un morceau de ruban adhésif sur la surface quadrillée (25 petits carreaux d'environ 4 mm<sup>2</sup> de surface) de polymère et de le retirer après. Le nombre de carreaux qui restent accrochés à l'électrode donne une évaluation de l'adhérence du polymère à la surface du métal.

#### Exemple 1 :

[0015] Bain électrolytique d'une solution aqueuse de tartrate de sodium 0.2 M et pyrrole 0.5 M à température ambiante.

[0016] L'anode est une plaque de zinc polie au papier abrasif (100-grade) puis lavée avec de l'acétone. La cathode est une plaque d'acier inoxydable.

[0017] La densité de courant appliquée est 15 mA cm<sup>-2</sup> durant 10 minutes. La vitesse de déposition d'un film noir homogène et adhérent de polypyrrole est de 2 µm / minute.

#### Exemple 2 :

[0018] Les mêmes conditions du bain électrolytique et procédé électrochimique de l'exemple 1. L'anode cette fois est une plaque de fer.

[0019] La densité de courant imposée est 15 mA cm<sup>-2</sup> durant 10 minutes. L'obtention d'un film noir homogène et adhérent de polypyrrole avec une épaisseur de 40 µm.

#### Exemple 3 :

[0020] Les mêmes conditions de composition du bain électrolytique et procédé électrochimiques de l'exemple

5 1. L'anode est constituée par une plaque de fer ayant subit un traitement de décapage chimique dans une solution d'acide chlorhydrique 20% durant 10 minutes.

[0021] La densité de courant imposée est de 10 mA cm<sup>-2</sup> durant 10 minutes. L'obtention d'un film homogène et adhérent de polypyrrole avec une épaisseur de 20 µm environ. L'électrode de fer revêtue subit ensuite le test de distorsion autour d'un barreau de 1 cm de diamètre selon la norme ASTM B 489-68. Aucun arrachement ou destruction du film n'est observé, ce qui prouve une bonne adhérence du revêtement.

#### Exemple 4 :

15 [0022] Les mêmes conditions de composition du bain électrolytique et procédé électrochimiques de l'exemple 1. Le bain est équipé de trois électrodes ; une plaque de fer comme électrode de travail, une plaque d'acier inoxydable comme contre électrode et une électrode Ag/AgCl comme référence.

20 [0023] L'électropolymérisation du pyrrole est effectué par la technique potentiodynamique en balayant le potentiel entre -1.1 et 1.7 V vs. Ag/AgCl à une vitesse de 100 mV s<sup>-1</sup> pendant 10 cycles. L'électrode est revêtue par un film noir homogène et adhérent de polypyrrole avec une épaisseur de 2 µm.

#### Exemple 5 :

25 [0024] Les mêmes conditions du bain de l'exemple 4, un film noir, homogène et adhérent de polypyrrole est formé sur l'électrode de fer en appliquant un potentiel de 1.1 V vs. Ag/AgCl.

#### Exemple 6 :

30 [0025] Les mêmes conditions de l'exemple 1 concernant la composition du bain électrolytique, la densité de courant appliquée et la durée de l'électrolyse. L'électrode de travail est une plaque d'acier galvanisé. La cellule électrochimique contenant les électrodes est maintenu dans un bain à ultrasons pendant toute la durée de l'électrolyse. Le film de polypyrrole homogène et adhérent obtenu reste en parfait état et ne présente aucun signe d'usure après plus d'une semaine de séjour dans la chambre de brouillard salin (ASTM B 117-73).

#### Exemple 7 :

35 [0026] Les mêmes conditions de l'exemple 1 concernant la composition du bain électrolytique, la densité de courant appliquée et la durée de l'électrolyse. L'anode est constituée par un poignée de porte en laiton. Le film de polypyrrole formé est adhérent et homogène. Après deux polissages soigneux de la surface couverte de PPy au papier abrasif 1000 puis à la pâte diamantée 1µm les poignées ont pris une brillance remarquable.

BEST AVAILABLE COPY

ment de peinture par électrophorèse sur toutes autres polymères.

9. Procédé selon les revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que le film de polypyrrole peut être utilisé dans l'esthétique des objets faits à base de matériaux oxydable après un polissage soigneux de la pièce revêtue, par exemple : robinets, poignées de portes.

5

10

10. Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé par le fait que les films de polypyrrole obtenus sur les électrodes de métaux oxydables sont tous homogènes et d'une adhérence de 100% selon le test AFNOR NFT 30038, et destinés à divers applications, notamment comme couche de protection contre la corrosion, comme détecteur, comme membrane ou comme circuit électrique.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY